

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-019314

(43)Date of publication of application : 23.01.2002

(51)Int.Cl.

B41N 1/14
B41C 1/055
G03F 7/004
G03F 7/032
G03F 7/033
G03F 7/038
G03F 7/09

(21)Application number : 2000-202667

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 04.07.2000

(72)Inventor : HOSHI SATOSHI
MAEMOTO KAZUO
HOTTA HISASHI

(54) THERMOSENSITIVE LITHOGRAPHIC PRINTING ORIGINAL PLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermosensitive lithographic printing original plate capable of printing by mounting directly in a printer without treating after exposure and having excellent plate wear resistance, being hard to stain and improving sensitivity.

SOLUTION: The thermosensitive lithographic printing original plate comprises a thermosensitive layer containing at least one component selected from the group consisting of thermoplastic polymer fine particles, thermosetting polymer fine particles, polymer fine particles having a heat reactive functional group and a microcapsule containing a compound having a heat reactive functional group on a porous base in which a surface layer is porous and a photothermal conversion agent is embedded.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-19314

(P2002-19314A)

(43) 公開日 平成14年1月23日 (2002.1.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14	2 H 0 2 5
B 4 1 C 1/055	5 0 1	B 4 1 C 1/055	5 0 1 2 H 0 8 4
G 0 3 F 7/004	5 0 5	G 0 3 F 7/004	5 0 5 2 H 1 1 4
	5 1 4		5 1 4
7/032	5 0 1	7/032	5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-202667 (P2000-202667)

(22) 出願日 平成12年7月4日 (2000.7.4)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 星 聡

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 前本 一夫

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感熱性平版印刷用原板

(57) 【要約】

【課題】 露光後、処理を行うことなく直接印刷機に装着して印刷することが可能であり、耐刷性および汚れ難さに優れ、しかも、感度の改良された感熱性平版印刷用原板を提供する。

【解決手段】 表面層が多孔質で光熱変換剤が埋め込まれている多孔質基板上に、熱可塑性ポリマー微粒子、熱硬化性ポリマー微粒子、熱反応性官能基を有するポリマー微粒子、及び熱反応性官能基を有する化合物を内包するマイクロカプセルから選ばれた少なくとも一つの成分を含有する感熱層を有する感熱性平版印刷用原板。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面層が多孔質で光熱変換剤が埋め込まれている多孔質基板上に、熱可塑性ポリマー微粒子、熱硬化性ポリマー微粒子、熱反応性官能基を有するポリマー微粒子、及び熱反応性官能基を有する化合物を内包するマイクロカプセルから選ばれた少なくとも一つの成分を含有する感熱層を有する感熱性平版印刷用原板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、コンピュータ・ツウ・プレートシステム用の感熱性平版印刷用原板に関する。より詳しくは、デジタル信号に基づいた赤外線走査露光による画像記録が可能であり、画像記録したものを現像処理することなしに、そのまま印刷機に装着して印刷することが可能な感熱性平版印刷用原板に関する。

【0002】

【従来の技術】近年進展が目覚ましいコンピュータ・ツウ・プレートシステム用印刷版については、多数の研究がなされている。その中で、一層の工程合理化と廃液処理問題の解決を目指すものとして、露光後、現像処理することなしにそのまま印刷機に装着して印刷できる平版印刷用原板が研究され、種々の方法が提案されている。

【0003】有望な方法の一つは、熱可塑性ポリマー微粒子や親油性物質を内包したマイクロカプセルなどの微粒子を親水性樹脂などのマトリックス中に分散した親水層（感熱層）を有する感熱性平版印刷用原板を用いる方法である。親水層に熱を加えると、熱可塑性ポリマー微粒子が溶融合体し、もしくは内包された親油性物質がマイクロカプセル外に滲出して、親水層表面を親油性画像部に変換する。このようにして得られた親油性画像部と親水性樹脂マトリックスからなる親水性非画像部との表面構成を印刷面として用いることにより、完全無処理で、湿し水使用の平版印刷を行えることが知られている。

【0004】また、上記親水層を親水性表面を有する支持体上に設け、熱により生成した親油性画像部以外を、印刷機のシリンダーを回転しながら湿し水とインキを供給することによって、あたかも現像処理したように除去してしまう方法（機上現像法）も知られている。すなわち、印刷用原板を露光後、そのまま印刷機に装着し、通常の印刷過程の中で現像処理が完了する製版方式であり、印刷版としては、熱により生成した親油性画像部と支持体の親水性表面である非画像部とからなる表面構成を有する。

【0005】更に、このような無処理もしくは機上現像に適した平版印刷用原板は、明室に置かれた印刷機にそのまま装着されるので、室内光に当たっても問題ない性質（明室取り扱い性）を有することが必要とされる。

【0006】例えば、特開平 7-1849 号公報、同 7-1850 号公報、同 10-6468 号公報および同 1

1-70756 号公報には、親水性バインダーポリマー中に熱により画像部に転換する親油性成分を内包するマイクロカプセルを分散した親水層を有する感熱性平版印刷用原板が開示されており、熱の印加後、無処理で印刷できることが記載されている。

【0007】また、例えば、日本特許 2938397 号公報、特開平 9-127683 号公報および WO 99-10186 号には、親水性バインダーポリマー中に熱可塑性疎水性重合体の微粒子を分散させた感光層を親水性支持体上に設けた平版印刷用原板が開示されている。この公報には、該平版印刷用原板において、赤外線レーザー露光して熱可塑性疎水性重合体の微粒子を熱により合体させて画像形成した後、印刷機シリンダー上に版を取付け、湿し水および／またはインキにより機上現像できることが記載されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの感熱性平版印刷用原板は、感度が低いという問題があった。特に、高熱伝導率の基板を用いた場合、赤外線を吸収して発生した熱は、基板に拡散して有効に伝達されず、平版印刷用原板としては低感度であった。すなわち、本発明の目的は、露光後、処理を行うことなく直接印刷機に装着して印刷することが可能であり、耐刷性および汚れ難さに優れ、しかも、感度の改良された感熱性平版印刷用原板を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の目的を達成するために、多孔質材料の特性に着目して、その特性を顕著に発現させる手段が必要と考えてその手段を検討し、多孔質基板に光熱変換剤を埋め込むことによって、熱拡散を少なくすると同時にレーザー光に対する熱応答感度を高め、より低いレーザー光の照射で画像ができ、かつ照射を下げたことによって高精細な描画ができる平版印刷版を完成させるに至った。すなわち、本発明は、以下のとおりである。

【0010】表面層が多孔質で光熱変換剤が埋め込まれている多孔質基板上に、熱可塑性ポリマー微粒子、熱硬化性ポリマー微粒子、熱反応性官能基を有するポリマー微粒子、及び熱反応性官能基を有する化合物を内包するマイクロカプセルから選ばれた少なくとも一つの成分を含有する感熱層を有する感熱性平版印刷用原板。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

〔本発明にかかわる多孔質基板〕本発明の多孔質基板とは、本来、基板自体が多孔質の基板であっても良いし、本来は多孔質でない基板の表面を多孔質材料で被覆しても良い。以下に、本発明において用いられる基板、多孔質材料、多孔質基板形成法、光熱変換剤および多孔質材料に光熱変換剤を埋め込む手段等について説明する。

【0012】基板としては、ステンレス、Al、Cr、Ge、ITO（スズをドーブした In_2O_3 ）、Zn、Ni、ニクロム、Ti、Si、 SiO_2 等の金属または酸化物よりなる表面を持つ基板等を使用できる。また、前記基板に金属や金属酸化物を蒸着、スパッタ、ラミネート等で薄膜状に設けた基板も使用できる。本発明では、支持体に設けられた画像記録層の担体を基板と呼んでいるが、支持体と基板は一体化していることもある。

【0013】本発明に用いられる多孔質材料としては、孔径が10Åから10μmの平均孔径を有しているものなら特に限定するものではないが、金属化合物が好ましい。具体例としては、例えば、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化亜鉛、酸化イットリウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化クロム、酸化スズ、チッ化珪素、チッ化アルミニウム、チッ化ホウ素、チッ化チタン、チッ化ジルコニウム、チッ化ハフニウム、チッ化バナジウム、チッ化ニオブ、チッ化タンタル、チッ化モリブデン、チッ化タングステン、チッ化クロムなどがあげられる。また、ケイ化チタン、ケイ化ジルコニウム、ケイ化ハフニウム、ケイ化バナジウム、ケイ化ニオブ、ケイ化タンタル、ケイ化モリブデン、ケイ化タングステン、ケイ化クロムなどがあげられる。ホウ化チタン、ホウ化ジルコニウム、ホウ化ハフニウム、ホウ化バナジウム、ホウ化ニオブ、ホウ化タンタル、ホウ化モリブデン、ホウ化タングステン、ホウ化クロムなどがあげられる。また、炭化珪素、炭化チタン、炭化ホウ素、炭化ジルコニウム、炭化ハフニウム、炭化バナジウム、炭化ニオブ、炭化タンタル、炭化モリブデン、炭化タングステン、炭化クロムなどが

【0014】また、単体のみではなく混合物でも良い。例えば珪素、アルミニウム、酸素、窒素からなるサイアロンを用いることもできる。また、チタン酸鉛、ジルコン酸鉛、チタン酸ジルコン酸鉛、チタン酸ジルコン酸ランタン酸鉛、ムライト、フェライト、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チッ化ホウ素-チッ化アルミニウムなどである。ここにあげなかったものでも多孔質であれば用いることができる。中でもアルミニウム及び周期律表の4A族から6A族金属元素の化合物が望ましい。周期律表の4A族から6A族の金属とはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、モリブデン、タングステン、クロムを総称して言う。

【0015】多孔質基板の形成方法には、陽極酸化、CVD、ゾルゲル、スパッタリング法、イオンブレーティング法、拡散法、溶射法などを適宜用いることができる。溶射方法としてはフレイム放射、アーク放射、及びプラズマ溶射などの方法が用いられるが、これらの内特定の方法に限定されるものではない。この中でも特に陽

極酸化膜は有機または無機物質または染料に高い吸着能を有しているので光熱変換物質を埋め込むのに適している。厚みは0.01μm~10μmが望ましく、好ましくは0.05~5μmである。さらに好ましくは0.2~3μmである。また照射光の作用を十分に発現させるには厚みが0.01μm以上あることが好都合である。

【0016】基板の表面の陽極酸化処理は、次に示す電解質水溶液の中で行うことができる。

(1) 硫酸、リン酸、硝酸、ホウ酸などの無機酸から選択された1つ以上を含む水溶液。

(2) 上記無機酸の他にさらに過酸化水素を含む混合水溶液。

(3) 上記(1)の無機酸の他に、さらにそのアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩の一つ以上を含む混合水溶液。

(4) 上記(1)の無機酸のアンモニウム塩の一つ以上を含む水溶液または、エチレングリコールと水の混合液を溶媒とした溶液。

(5) シュウ酸、酒石酸、クエン酸、酢酸、乳酸、琥珀酸、グルタミン酸、スルホサリチル酸、ナフタレンジスルホン酸などの有機酸から選択された一つ以上を含む水溶液。

(6) 上記有機酸のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩の一つ以上を含む水溶液。

(7) 上記(5)の有機酸のアンモニウム塩の一つ以上を含む水溶液または、エチレングリコールと水の混合液を溶媒とした溶液。

(8) Na、K、Ca、Li、Mgの水酸化物、水溶性の炭素塩、水酸化アンモニウムなどのアルカリ水溶液から選択された一つ以上を含む水溶液。

(9) グリセリン酸、そのアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩の少なくとも一つを含んで、さらに好ましくは酢酸、そのアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩の少なくとも一つを含む水溶液。

(10) 以上の(1)~(9)の溶液成分を組み合わせる含む水溶液。

【0017】上記の電解質水溶液の濃度は、電解質の種類によって適宜決められ、また、陽極酸化の処理条件は、選択した電解質水溶液に依存して種々の条件が選ばれるが、一般的には電解質の濃度が0.001~3mol/L、好ましくは0.005~1mol/L、液温は5~70℃、好ましくは20~50℃、電流密度1~60A/dm²、好ましくは2~10A/dm²、電圧1~500V好ましくは100~400V、電解時間10秒~10分好ましくは1~5分の範囲にあれば適当である。個々の代表的な電解質水溶液の適切な陽極酸化条件は、実施例に示す。陽極酸化皮膜の厚みは、0.001~10μm程度、好ましくは0.1~5.0μm、特に好ましくは0.3~1.0μmである。

【0018】また、陽極酸化した表面にある種の金属をドーピングすることが、たとえば熱拡散などに有効な場合があり、この目的にはイオン化傾向が小さい金属のドーピングが適しており、Pt、Pd、Au、Ag、Cu、Ni、Fe、Coをドーピングするのが好ましい。また、これらの好ましい金属を複数ドーピングしてもよい。

【0019】遷移金属板は、金属板の単一構成のもの及び支持体で補強されたものを含めて、陽極酸化に先立って表面の粗面化処理を施してもよい。粗面化によって表面を親水性にしたときの保水性を高めることができ、したがって画像と非画像部の識別性を向上させることができる。粗面化処理を施す場合には、必要により、粗面化処理に先立って表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤またはアルカリ性水溶液などによる脱脂処理が行われる。

【0020】金属板（薄層）の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法および化学的に表面を選択溶解させる方法のいずれか又はそれらの組み合わせによって行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、プラスト研磨法、バフ研磨法などの公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法もアルミニウム金属表面の粗面化の方法として公知の方法、たとえば塩酸または硝酸電解液中で交流または直流により行う方法を遷移金属表面の粗面化に適用することができる。また、特開昭54-63902号に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。また、化学的な粗面化処理は、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウムなどから選ばれるアルカリ性の塩類混合水溶液へ浸漬して金属表面をエッチングして行われる。

【0021】本発明の多孔質基板に用いられる光熱変換物質としては、光を吸収して熱に変換して放出するものであれば特に制限はなく、従来から公知のものであれば使用できる。紫外から近赤外にわたる波長領域において光の波長を有効に吸収し効率よく熱エネルギーに変換できる色素が好ましく用いられる。本発明の特に好ましい態様では半導体レーザー光照射により発熱させるため600nmから2000nmに吸収極大を示し、可視域での吸収がないもしくは小さい近赤外吸収剤が好ましい。

【0022】赤外線レーザーを用いる場合の近赤外吸収剤の具体例として、色素を例に挙げる。好ましい色素は、赤外線を吸収して熱エネルギーに変換する性質をもつ染料や顔料である。好ましい顔料や染料、とくに顔料としては、シアニン色素、スクワリリウム色素、メチン系色素、ナフトキノ系色素、キノンイミン系色素、キノンジイミン系色素、キノンジイミン系色素、ピリリウム塩系色素、ナフトキノ系色素、フタロシアニン系色

素、ナフトロシアニン系色素、ジチオール金属錯体色素、アントラキノ系色素、アゾ系色素、トリスアゾ系色素、ポルフィリン系顔料、モルフォリン系顔料、フタロシアニン系顔料などが挙げられる。

【0023】好ましい顔料や染料の具体例としては、コバルトグリーン（C. I. 77335）、エメラルドグリーン（C. I. 77410）、フタロシアニンブルー（C. I. 74100）、銅フタロシアニン（C. I. 74160）、ウルトラマリン（C. I. 77007）、紺青（C. I. 77510）、コバルト紫（C. I. 77360）、バリオジェン赤310（C. I. 71155）、パーマネントレッドBL（C. I. 71137）、ペリレン赤（C. I. 71140）、ローダミンレーキB（C. I. 45170:2）、ヘリオボルドーBL（C. I. 14830）、ライトファーストレッドトナーR（C. I. 12455）、ファーストスカーレットVD、リゾールファーストスカーレットG（C. I. 12315）、パーマネントブラウンFG（C. I. 12480）、インダンスレンブリリアントオレンジRK（C. I. 59300）、赤口黄鉛（C. I. 77601）、ハンザイエロー10G（C. I. 11710）、チタンイエロー（C. I. 77738）、亜鉛黄（C. I. 77955）、クロムイエロー（C. I. 77600）などが挙げられるほか、静電記録用トナーに用いられる各種の顔料も好ましく用いることができる。

【0024】そのほか、マラカイトグリーンしゅう酸、キニザリン、2-（ α -ナフチル）-5-フェニルオキサゾール、オイルピンク#312、オイルグリーンB G、オイルブルーBOS、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上、オリエント化学工業（株）製）、ベーシックフクシン、メクレゾールパープル、シアノー- p -ジェチルアミノフェニルアセトアニリド、あるいは特開昭62-293247号公報、特願平7-335145号公報に記載されている染料を挙げることができる。中でも、フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルーなど銅、コバルト、ニッケル、鉄のフタロシアニン錯塩、3, 3'-エチルメソエチルナフトチア（オキサ）ジカルボシアニン、3, 3'-エチルナフトチア（オキサ）トリカルボシアニンなどで代表されるジカルボシアニンやトリカルボシアニン色素が好ましい。

【0025】無機顔料としては、例えばカーボンブラック、二酸化チタン、酸化亜鉛、プルシアンブルー、硫化カドミウム、酸化鉄、並びに鉛、亜鉛、バリウム及びカルシウムのクロム酸塩などを好適に用いることができる。また、酸化物、チッ化物、ケイ化物、ホウ化物、炭化物などのセラミックの微粒子を充填することもできる。酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化モリ

ブデン、酸化タングステン、酸化クロムなどがあげられる。また、チッ化チタン、チッ化ジルコニウム、チッ化ハフニウム、チッ化バナジウム、チッ化ニオブ、チッ化タンタル、チッ化モリブデン、チッ化タングステン、チッ化クロムなどがあげられる。また、ケイ化チタン、ケイ化ジルコニウム、ケイ化ハフニウム、ケイ化バナジウム、ケイ化ニオブ、ケイ化タンタル、ケイ化モリブデン、ケイ化タングステン、ケイ化クロムなどがあげられる。ホウ化チタン、ホウ化ジルコニウム、ホウ化ハフニウム、ホウ化バナジウム、ホウ化ニオブ、ホウ化タンタル、ホウ化モリブデン、ホウ化タングステン、ホウ化クロムなどがあげられる。また、炭化チタン、炭化ジルコニウム、炭化ハフニウム、炭化バナジウム、炭化ニオブ、炭化タンタル、炭化モリブデン、炭化タングステン、炭化クロムなどがあげられる。また、単体のみではなく混合物でも良い。また、染料としては酸性染料、直接染料、分散染料、油性染料、含金属油性染料などを好適に用いることができる。

【0026】多孔質材料に光熱変換物質を埋め込む手段として交流電流により処理する方法いわゆる電解着色法と、光熱変換物質を溶剤に溶解あるいは微粒子状に分散し、その溶液又は分散液に多孔質材料を浸せきすることにより、多孔質表面に吸着させる方法、いわゆる染色法を用いることができる。

【0027】次に電解着色法について述べる。電解着色法は、陽極酸化を施したアルミニウムまたはアルミニウム合金を電解液中で交流電解することにより陽極酸化孔中に金属酸化物あるいは金属水酸化物が充填されることはよく知られている。この方法をさらに詳しく述べると、つぎのとおりである。まず、多孔質材料あるいは多孔質材料を被覆した基板を光熱変換物質を溶解した電解液中に浸漬してこれを陽極とし、交流通電を行なう。交流電圧は5～50V、好ましくは10～30Vである。

【0028】電解液中に使用される金属塩としては種々のものがあるが、一例をあげると、ニッケル、コバルト、クロム、銅、マグネシウム、鉄、カドニウム、チタン、マンガン、モリブデン、カルシウム、バナジウム、錫、鉛、亜鉛などの金属の硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、塩酸塩、クロム酸塩などの無機酸塩、シュウ酸塩、酢酸塩、酒石酸などの有機酸塩などがあるが、着色進行度を増大させるためには、これらのうちから3種以上の金属塩または2種以上の金属塩と強還元性化合物との混合物を含有する電解液が使用される。これにより融通性が増大する。これらの金属塩の濃度は、合計量で5～500g/リットル、好ましくは10～250g/リットルである。本発明において使用される強還元性化合物としては、たとえば、亜二チオン酸ナトリウム、亜二チオン酸亜鉛などの亜二チオン酸塩、チオ硫酸アンモニウム、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム、チオ硫酸鉄などのチオ硫酸塩、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリ

ウムなどの亜硫酸水素塩、亜硫酸、亜硫酸アンモニウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウムなどの亜硫酸塩、チオグリコール酸、チオグリコール酸アンモニウム、チオグリコール酸ナトリウム、チオグリコール酸カリウム、チオグリコール酸リチウムなどのチオグリコール酸塩がある。これらは、0.05～10g/リットル好ましくは0.5～3g/リットルの濃度で使用される。

【0029】また、上記電解液には、通常、硫酸、硝酸、塩酸、リン酸、ホウ酸、チオシアン酸、クロム酸などのような無機酸またはシュウ酸、酢酸、プロピオン酸、ギ酸、酒石酸、リンゴ酸などのような有機酸、あるいはそれらのアンモニウム塩、アミノ塩またはイミノ塩の少なくとも1種が添加される。その添加濃度は5～250g/リットルである。また、交流着色電解において、初期印加電圧よりも低い電圧に変動して電解を行なうことにより付廻り性はさらに向上する。そして、その低下変動させるべき電圧差は好ましくは1～10Vであり、また、変動させるべき時期は、通常通電後2分以内、好ましくは5～60秒間である。また、上記電解液には前記した光熱変換物質を添加して用いることもできる。

【0030】上記の方法で電解着色された皮膜は、必要により、沸とう水、薬品封孔または加圧水蒸気など公知の手段により封孔処理が施される。また、その封孔処理を施したのち、あるいは封孔処理を施すことなく、必要によりさらに樹脂塗料による浸漬塗装または電着塗装を行なって表面保護を行ってもよい。また、有機染料または無機化合物を吸着させる方法（染色法）などを用いることができる。染色法は前記した光熱変換物質の有機染料、無機化合物などを溶剤に溶解あるいは微粒子に分散して使用する。その溶液に多孔質材料を浸せきすることにより、多孔質表面に吸着させる方法である。溶媒は光熱変換物質を溶解するものであれば何でも良いが、中でも水が望ましい。

【0031】〔感熱層〕本発明の感熱層は、熱可塑性ポリマー微粒子、熱硬化性ポリマー微粒子、熱反応性官能基を有するポリマー微粒子、及び熱反応性官能基を有する化合物を内包するマイクロカプセルから選ばれた少なくとも一つの成分を含有する。

【0032】本発明に好適な熱可塑性微粒子ポリマーとしては、1992年1月のResearch Disclosure No. 33303、特開平9-123387号公報、同9-131850号公報、同9-171249号公報、同9-171250号公報およびEP931647号公報などに記載の熱可塑性微粒子ポリマーを好適なものとして挙げるることができる。具体例としては、エチレン、スチレン、塩化ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルカルバゾールなどのモノ

マーのホモポリマーまたはコポリマーあるいはそれらの混合物を挙げることができる。その中で、より好適なものとして、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルを挙げることができる。

【0033】本発明に好適な熱硬化性樹脂としては、フェノール骨格を有する樹脂、尿素系樹脂（例えば、尿素又はメトキシメチル化尿素など尿素誘導体をホルムアルデヒドなどのアルデヒド類により樹脂化したもの）、メラミン系樹脂（例えば、メラミン又はその誘導体をホルムアルデヒドなどのアルデヒド類により樹脂化したもの）、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。

【0034】好適なフェノール骨格を有する樹脂としては、例えば、フェノール、クレゾールなどをホルムアルデヒドなどのアルデヒド類により樹脂化したフェノール樹脂、ヒドロキシスチレン樹脂、N-（p-ヒドロキシフェニル）メタクリルアミドなどのフェノール骨格を有するメタクリルアミド又はアクリルアミド樹脂、及びN-（p-ヒドロキシフェニル）メタクリレートなどのフェノール骨格を有するメタクリレート又はアクリレート樹脂を挙げることができる。中でも、特に好ましいのは、フェノール骨格を有する樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂及びエポキシ樹脂である。

【0035】本発明に用いられる熱硬化性化合物を含有する微粒子は、平均粒径は $0.01\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ が好ましい。このような微粒子の合成方法としては、これら化合物を非水溶性の有機溶剤に溶解し、これを分散剤が入った水溶液と混合乳化し、さらに熱をかけて、有機溶剤を飛ばしながら微粒子状に固化させる方法がある。また、熱硬化性樹脂を合成する際に微粒子化してもよい。しかし、これらの方法に限らない。

【0036】本発明に用いる熱反応性官能基を有するポリマー微粒子及び熱反応性官能基を有する化合物を内包するマイクロカプセルの熱反応性官能基としては、重合反応を行うエチレン性不飽和基（例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基など）、付加反応を行うイソシアナート基もしくはそのブロック体及びその反応相手である活性水素原子を有する官能基（例えば、アミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基など）、同じく付加反応を行うエポキシ基及びその反応相手であるアミノ基、カルボキシル基もしくはヒドロキシル基、縮合反応を行うカルボキシル基とヒドロキシル基もしくはアミノ基、開環付加反応を行う酸無水物とアミノ基もしくはヒドロキシル基などを挙げることができる。しかし、化学結合が形成されるならば、どのような反応を行う官能基でも良い。

【0037】本発明の感熱層に用いる熱反応性官能基を有する微粒子ポリマーとしては、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基、エポキシ基、アミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、イソシアネ

ート基、酸無水物およびそれらを保護した基を有するものを挙げることができる。これらの官能基のポリマー粒子への導入は、重合時に行ってもよいし、重合後に高分子反応を利用して行ってもよい。

【0038】重合時に導入する場合は、これらの官能基を有するモノマーを乳化重合あるいは懸濁重合することが好ましい。そのような官能基を有するモノマーの具体例として、アリルメタクリレート、アリルアクリレート、ビニルメタクリレート、ビニルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、2-イソシアネートエチルメタクリレートあるいはそのアルコールなどによるブロックイソシアナート、2-イソシアネートエチルアクリレートあるいはそのアルコールなどによるブロックイソシアナート、2-アミノエチルメタクリレート、2-アミノエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、2官能アクリレート、2官能メタクリレートなどを挙げることができるが、これらに限定されない。これらのモノマーと共重合可能な、熱反応性官能基をもたないモノマーとしては、例えば、スチレン、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、アクリロニトリル、酢酸ビニルなどを挙げることができるが、熱反応性官能基をもたないモノマーであれば、これらに限定されない。熱反応性官能基の導入を重合後に行う場合に用いる高分子反応としては、例えば、WO96-34316号公報に記載されている高分子反応を挙げることができる。

【0039】上記の熱反応性官能基を有する微粒子ポリマーの中で、微粒子ポリマー同士が熱により合体するものが好ましく、その表面は親水性で、水に分散するものが、特に好ましい。微粒子ポリマーのみを塗布し、凝固温度よりも低い温度で乾燥して作製した時の皮膜の接触角（空中水滴）が、凝固温度よりも高い温度で乾燥して作製した時の皮膜の接触角（空中水滴）よりも低くなることが好ましい。このように微粒子ポリマー表面を親水性にするには、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコールなどの親水性ポリマーあるいはオリゴマー、または親水性低分子化合物を微粒子ポリマー表面に吸着させてやれば良いが、その方法はこれらに限定されるものではない。

【0040】これらの熱反応性官能基を有する微粒子ポリマーの凝固温度は、 70°C 以上が好ましいが、経時安定性を考えると 100°C 以上がさらに好ましい。上記の微粒子ポリマーの平均粒径は、 $0.01\sim 20\mu\text{m}$ が好ましいが、その中でも $0.05\sim 2.0\mu\text{m}$ がさらに好ましく、特に $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ が最適である。この範囲内で良好な解像度および経時安定性が得られる。これらの反応性官能基を有する微粒子ポリマーの添加量は、感熱層固形分の20重量%以上が好ましく、40重量%

以上がさらに好ましい。

【0041】本発明に用いられるマイクロカプセルは、熱反応性官能基を有する化合物を内包している。この熱反応性官能基を有する化合物としては、重合性不飽和基、ヒドロキシル基、カルボキシル基あるいはカルボキシレート基あるいは酸無水物、アミノ基、エポキシ基、および、イソシアナート基あるいはそのブロック体から選ばれた少なくとも一個の官能基を有する化合物を挙げることができる。

【0042】重合性不飽和基を有する化合物としては、エチレン性不飽和結合、例えばアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基などを少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物が好ましく、この様な化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においては、これらを特に限定なく用いることができる。これらは、化学的形態としては、モノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物、あるいはそれらの共重合体である。

【0043】例として、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）、そのエステルおよびアミドが挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコールとのエステルおよび不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミンとのアミドが挙げられる。また、ヒドロキシル基、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたは不飽和カルボン酸アミドと、単官能もしくは多官能イソシアネートまたはエポキシドとの付加反応物、および、単官能もしくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアナート基やエポキシ基などの親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたはアミドと、単官能もしくは多官能アルコール、アミンおよびチオールとの付加反応物、さらに、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたはアミドと、単官能もしくは多官能アルコール、アミンおよびチオールとの置換反応物も好適である。また、別の好適な例として、上記の不飽和カルボン酸を、不飽和ホスホン酸あるいはクロロメチルスチレンに置き換えた化合物を挙げることができる。

【0044】不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコールとのエステルである重合性化合物の具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリス（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメ

チロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等を挙げることができる。

【0045】メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-（メタクリロイルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等を挙げることができる。

【0046】イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,3-ブタンジオールジイタコネート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等を挙げることができる。

【0047】クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等を挙げることができる。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等を挙げることができる。マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等を挙げることができる。

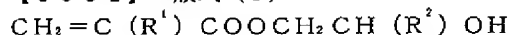
【0048】その他のエステルの例として、例えば、特公昭46-27926、特公昭51-47334号、特

開昭57-196231号記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240号、特開昭59-5241号、特開平2-226149号記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号記載のアミノ基を含有するもの等を挙げることができる。

【0049】また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等を挙げることができる。その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726号記載のシクロヘキシレン構造を有するものを挙げることができる。

【0050】また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記式(I)で示される水酸基を有する不飽和モノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性不飽和基を含有するウレタン化合物等が挙げられる。

【0051】一般式(I)



(ただし、 R^1 および R^2 は、Hまたは CH_3 を示す。)

【0052】また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号に記載されているようなウレタンアクリレートや、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417号、特公昭62-39418号記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物も好適なものとして挙げることができる。

【0053】さらに、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、特開平1-105238号に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有するラジカル重合性化合物を好適なものとして挙げることができる。

【0054】その他の好適なもの例としては、特開昭48-64183号公報、特公昭49-43191号公報、同52-30490号公報の各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げることができる。また、特公昭46-43946号公報、特公平1-40337号公報、同1-40336号公報記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号公報に記載のビニルホスホン酸系化合物等も好適なものとして挙げることができる。また、ある場合には、特開

昭61-22048号公報記載のペルフルオロアルキル基を含有する化合物も好適に使用される。さらに日本接着協会誌、20巻7号、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも好適に使用することができる。

【0055】好適なエポキシ化合物としては、グリセリンポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ビスフェノール類あるいはポリフェノール類もしくはそれらの水素添加物のポリグリシジルエーテルなどが挙げられる。

【0056】好適なイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、シクロヘキサフェニレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、あるいは、それらをアルコールあるいはアミンでブロックした化合物を挙げることができる。

【0057】好適なアミン化合物としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ヘキサメチレンジアミン、プロピレンジアミン、ポリエチレンジアミンなどが挙げられる。

【0058】好適なヒドロキシル基を有する化合物としては、末端メチロール基を有する化合物、ペンタエリスリトールなどの多価アルコール、ビスフェノール・ポリフェノール類などを挙げることができる。好ましいカルボキシル基を有する化合物としては、ピロメリット酸、トリメリット酸、フタル酸などの芳香族多価カルボン酸、アジピン酸などの脂肪族多価カルボン酸などが挙げられる。好適な酸無水物としては、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物などが挙げられる。

【0059】エチレン状不飽和化合物の共重合体の好適なものとして、アリルメタクリレートの共重合体を挙げることができる。例えば、アリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、アリルメタクリレート/エチルメタクリレート共重合体、アリルメタクリレート/ブチルメタクリレート共重合体などを挙げることができる。

【0060】マイクロカプセル化する方法としては、公知の方法が適用できる。例えばマイクロカプセルの製造方法としては、米国特許2800457号、同2800458号にみられるコアセルベーションを利用した方法、英国特許990443号、米国特許3287154号、特公昭38-19574号、同42-446号、同42-711号にみられる界面重合法による方法、米国特許3418250号、同3660304号にみられるポリマーの析出による方法、米国特許3796669号

に見られるイソシアネートポリオール壁材料を用いる方法、米国特許 3914511 号に見られるイソシアネート壁材料を用いる方法、米国特許 4001140 号、同 4087376 号、同 4089802 号にみられる尿素ホルムアルデヒド系あるいは尿素ホルムアルデヒドレゾルシノール系壁形成材料を用いる方法、米国特許 4025445 号にみられるメラミンホルムアルデヒド樹脂、ヒドロキシセルロース等の壁材を用いる方法、特公昭 36-9163 号、同 51-9079 号にみられるモノマー重合による *in situ* 法、英国特許 930422 号米国特許 3111407 号にみられるスプレードライニング法、英国特許 952807 号、同 967074 号にみられる電解分散冷却法などがあるが、これらに限定されるものではない。

【0061】本発明に用いられる好ましいマイクロカプセル壁は、3 次元架橋を有し、溶剤によって膨潤する性質を有するものである。このような観点から、マイクロカプセルの壁材は、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、およびこれらの混合物が好ましく、特に、ポリウレアおよびポリウレタンが好ましい。マイクロカプセル壁に熱反応性官能基を有する化合物を導入しても良い。

【0062】上記のマイクロカプセルの平均粒径は、0.01~20 μm が好ましいが、中でも 0.05~2.0 μm がさらに好ましく、0.10~1.0 μm が特に好ましい。この範囲内で良好な解像度と経時安定性が得られる。このようなマイクロカプセルは、カプセル同志が熱により合体してもよいし、合体しなくとも良い。要は、マイクロカプセル内包物のうち、塗布時にカプセル表面あるいはマイクロカプセル外に滲み出したもの、あるいは、マイクロカプセル壁に浸入したものが、熱により化学反応を起こせば良い。添加された親水性樹脂、あるいは、添加された低分子化合物と反応してもよい。また 2 種類以上のマイクロカプセルに、それぞれ異なる官能基で互いに熱反応するような官能基をもたせることによって、マイクロカプセル同士を反応させてもよい。従って、熱によってマイクロカプセル同志が、熱で溶融合体することは画像形成上好ましいことであるが、必須ではない。

【0063】マイクロカプセルの感熱層への添加量は、固形分換算で、好ましくは 10~60 重量%、さらに好ましくは 15~40 重量%である。この範囲内で、良好な機上現像性と同時に、良好な感度および耐刷性が得られる。

【0064】マイクロカプセルを感熱層に添加する場合、内包物が溶解し、かつ壁材が膨潤する溶剤をマイクロカプセル分散媒中に添加することができる。このような溶剤によって、内包された熱反応性官能基を有する化合物の、マイクロカプセル外への拡散が促進される。このような溶剤としては、マイクロカプセル分散媒、マイ

クロカプセル壁の材質、壁厚および内包物に依存するが、多くの市販されている溶剤から容易に選択することができる。例えば架橋ポリウレア、ポリウレタン壁からなる水分散性マイクロカプセルの場合、アルコール類、エーテル類、アセタール類、エステル類、ケトン類、多価アルコール類、アミド類、アミン類、脂肪酸類などが好ましい。

【0065】具体的化合物としては、メタノール、エタノール、第 3 ブタノール、*n*-プロパノール、テトラヒドロフラン、乳酸メチル、乳酸エチル、メチルエチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、 γ -ブチラクトン、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミドなどがあるが、これらに限られない。またこれらの溶剤を 2 種以上用いても良い。

【0066】マイクロカプセル分散液には溶解しないが、前記溶剤を混合すれば溶解する溶剤も用いることができる。添加量は、素材の組み合わせにより決まるものであるが、適性値より少ない場合は、画像形成が不十分となり、多い場合は分散液の安定性が劣化する。通常、塗布液の 5~95 重量%が有効であり好ましい範囲は、10~90 重量%、より好ましい範囲は 15~85 重量%である。

【0067】本発明の感熱層には、このように熱反応性基を有する微粒子ポリマーあるいはマイクロカプセルを用いるので、必要に応じてこれらの反応を開始あるいは促進する化合物を添加してもよい。反応を開始あるいは促進する化合物としては、熱によりラジカルあるいはカチオンを発生するような化合物を挙げることができ、例えば、ロフィンダイマー、トリハロメチル化合物、過酸化物、アゾ化合物、ジアゾニウム塩あるいはジフェニルヨードニウム塩などを含んだオニウム塩、アシルホスフィン、イミドスルホネートなどが挙げられる。これらの化合物は、感熱層固形分の 1~20 重量%の範囲で添加することができる。好ましくは 3~10 重量%の範囲である。この範囲内で、機上現像性を損なわず、良好な反応開始あるいは促進効果が得られる。

【0068】本発明の感熱層には親水性樹脂を添加しても良い。親水性樹脂を添加することにより機上現像性が良好となるばかりか、感熱層自体の皮膜強度も向上する。親水性樹脂としては、例えばヒドロキシル、カルボキシル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシプロピル、アミノ、アミノエチル、アミノプロピル、カルボキシメチルなどの親水基を有するものが好ましい。

【0069】親水性樹脂の具体的として、アラビアゴム、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、カルボキシメチルセルロースおよびそのナトリウム塩、セルロースアセテート、アルギン酸ナトリウム、酢酸ビニルマレイン酸コポリマー類、スチレンマレイン酸コポリマー類、

10

20

30

40

50

ポリアクリル酸類およびそれらの塩、ポリメタクリル酸類およびそれらの塩、ヒドロキシエチルメタクリレート
 のホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシエチルア
 クリレート
 のホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキ
 シプロピルメタクリレート
 のホモポリマーおよびコポリマー、ヒドロキシプロピルアクリレート
 のホモポリマー
 およびコポリマー、ヒドロキシブチルメタクリレート
 のホモポリマー
 およびコポリマー、ヒドロキシブチルアクリ
 レートのホモポリマー
 およびコポリマー、ポリエチレ
 ングリコール類、ヒドロキシプロピレンポリマー類、ポ
 リビニールアルコール類、ならびに加水分解度が少なくと
 も 60 重量%、好ましくは少なくとも 80 重量%の加水
 分解ポリビニルアセテート、ポリビニルホルマール、ポ
 リビニルブチラール、ポリビニルピロリドン、アクリル
 アミドのホモポリマーおよびコポリマー、メタクリルア
 ミドのホモポリマーおよびコポリマー、N-メチロールア
 クリルアミドのホモポリマーおよびコポリマー等を挙げ
 ることができる。

【0070】又、上記親水性樹脂を架橋して用いてもよ
 く、架橋剤としては、グリオキサール、メラミンホルム
 アルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂などのアル
 デヒド類、N-メチロール尿素やN-メチロールメラミ
 ン、メチロール化ポリアミド樹脂などのメチロール化合
 物、ジビニルスルホンやビス(β-ヒドロキシエチルス
 ルホン酸)などの活性ビニル化合物、エピクロロヒドリン
 やポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリ
 アミド、ポリアミン、エピクロロヒドリン付加物、ポリ
 アミドエピクロロヒドリン樹脂などのエポキシ化合
 物、モノクロル酢酸エステルやチオグリコール酸エステ
 ルなどのエステル化合物、ポリアクリル酸やメチルビニ
 ルエーテル/マレイン酸共重合体などのポリカルボン酸
 類、ホウ酸、チタニルスルフェート、Cu、Al、S
 n、V、Cr 塩などの無機系架橋剤、変性ポリアミドポ
 リイミド樹脂などが挙げられる。その他、塩化アンモニ
 ウム、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤
 等の架橋触媒を併用できる。

【0071】本発明の感熱層にはゾルゲル変換によって
 形成される無機親水性結着樹脂を含有させることができ
 る。好適なゾルゲル変換系結着樹脂は、多価元素から出
 ている結合基が酸素原子を介して網目状構造を形成し、
 同時に多価金属は未結合の水酸基やアルコキシ基も有し
 ていてこれらが混在した樹脂状構造となっている高分子
 体であって、アルコキシ基や水酸基が多い段階ではゾル
 状態であり、エーテル結合化が進行するに伴って網目状
 の樹脂構造が強固となる。ゾルゲル変換を行う水酸基や
 アルコキシ基を有する化合物の多価結合元素は、アルミ
 ニウム、珪素、チタン及びジルコニウムなどであり、こ
 れらはいずれも本発明に用いることができる。中でも、
 より好ましいのは珪素を用いたゾルゲル変換系であり、
 特に好ましいのはゾルゲル変換が可能な、少なくとも一つ

のシラノール基を有するシラン化合物を含んだ系であ
 る。以下に、珪素を用いたゾルゲル変換系について説明
 するが、アルミニウム、チタン、ジルコニウムを用いた
 ゾルゲル変換系は、下記説明の珪素をそれぞれの元素に
 置き換えて実施することができる。

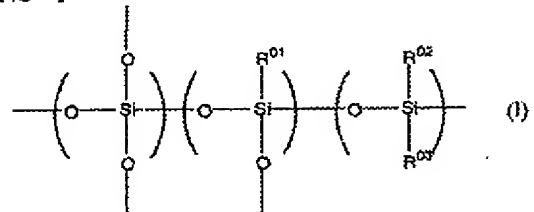
【0072】ゾルゲル変換系結着樹脂は、好ましくはシ
 ロキサン結合及びシラノール基を有する樹脂であり、本
 発明の感熱層には、少なくとも一つのシラノール基を有
 する化合物を含んだゾル系である塗布液を用い、塗布乾
 燥過程でシラノール基の縮合が進んでゲル化し、シロキ
 サン骨格の構造が形成されるプロセスによって含有させ
 られる。

【0073】又、ゾルゲル変換系結着樹脂を含む感熱層
 は、膜強度、膜の柔軟性などの物理的性能の向上や塗布
 性の改良などを目的として、前記親水性樹脂や架橋剤と
 併用することも可能である。

【0074】ゲル構造を形成するシロキサン樹脂は、下
 記一般式 (I) で、又少なくとも一つのシラノール基を
 有するシラン化合物は、下記一般式 (II) で示される。
 又、感熱層に添加される物質系は、必ずしも一般式 (I)
 のシラン化合物単独である必要はなく、一般には、
 シラン化合物が部分縮合したオリゴマーもしくは一般式
 (II) のシラン化合物とオリゴマーの混合物あってもよ
 い。

【0075】

【化1】



【0076】一般式 (I) のシロキサン樹脂は、一般式
 (II) で示されるシラン化合物の少なくとも1種を含有
 する分散液からゾルゲル変換によって形成される。こ
 こで、一般式 (I) の $\text{R}^{\text{O}^1} \sim \text{R}^{\text{O}^3}$ の少なくとも一つは水
 酸基を表し、他は一般式 (II) 中の記号 R° 及び Y から
 選ばれる有機残基を表す。

【0077】一般式 (II)

$(\text{R}^{\circ})_n \text{Si}(\text{Y})_{4-n}$

【0078】ここで、 R° は水酸基、炭化水素基又はヘ
 テロ環基を表す。Y は水素原子、ハロゲン原子、 $-\text{OR}^1$ 、
 $-\text{OCOR}^2$ 、又は $-\text{N}(\text{R}^3)$ (R^4) を表す。
 R^1 、 R^2 は、それぞれ炭化水素基を表し、 R^3 、 R^4 は同
 じでも異なってもよく、炭化水素基又は水素原子を
 表す。n は 0、1、2 又は 3 を表す。

【0079】 R° の炭化水素基又はヘテロ環基とは、例
 えば炭素数 1~12 の置換されてもよい直鎖状もしくは
 分岐状のアルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、ブ

ロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基等；これらの基に置換される基としては、ハロゲン原子（塩素原子、フッ素原子、臭素原子）、ヒドロキシル基、チオール基、カルボキシル基、スルホ基、シアノ基、エポキシ基、 $-OR'$ 基（ R' は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、プロベニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、2-ヒドロキシエチル基、3-クロロプロピル基、2-シアノエチル基、N、N-ジメチルアミノエチル基、2-ブロモエチル基、2-（2-メトキシエチル）オキシエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、3-カルボキシエチル基、3-カルボキシプロピル基、ベンジル基等を示す）、

【0080】 $-OCOR''$ 基（ R'' は、前記 R' と同一の内容を表す）、 $-COOR''$ 基、 $-COR''$ 基、 $-N(R''')(R''')$ 基（ R''' は、水素原子又は前記 R' と同一内容を表し、それぞれ同一でも異なってもよい）、 $-NHCONHR''$ 基、 $-NHCOOR''$ 基、 $-Si$

（ R'' ）基、 $-CONHR''$ 基等が挙げられる。これらの置換基はアルキル基中に複数置換されてもよい。炭素数2～12の置換されてもよい直鎖状又は分岐状のアルケニル基（例えば、ビニル基、プロベニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基、ドデセニル基等；これらの基に置換される基としては、前記アルキル基に置換される基と同一内容のものが挙げられる）、炭素数7～14の置換されてもよいアラルキル基（例えば、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル基等；これらに置換される基としては、前記アルキル基に置換される基と同一内容のものが挙げられ、又複数個置換されてもよい）、炭素数5～10の置換されてもよい脂環式基（例えば、シクロベンチル基、シクロヘキシル基、2-シクロヘキシルエチル基、ノルボニル基、アダマンチル基等；これらに置換される基としては、前記アルキル基に置換される基と同一内容のものが挙げられ、又複数個置換されてもよい）、炭素数6～12の置換されてもよいアリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基で、置換基としては、前記アルキル基に置換される基と同一内容のものが挙げられ、又複数個置換されてもよい）、又は、窒素原子、酸素原子、イオウ原子から選ばれる少なくとも1種の原子を含有する縮環してもよいヘテロ環基（例えば、ピラン環、フラン環、チオフェン環、モルホリン環、ピロール環、チアゾール環、オキサゾール環、ピリジン環、ピペリジン環、ピロリドン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、キノリン環、テトラヒドロフラン環等で、置換基を含有してもよい。置換基としては、前記アルキル基に置換される基と同一内容のものが挙げられ、又複数個置換されてもよい）、を表す。

【0081】一般式 (II) の Y の $-OR^1$ 基、 $-OCOR^2$ 基又は $-N(R^3)(R^4)$ 基の置換基としては、例えば以下の置換基を表す。 $-OR^1$ 基において、 R^1 は炭素数1～10の置換されてもよい脂肪族基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、ペンチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、プロベニル基、ブテニル基、ヘプテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基、デセニル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-メトキシエチル基、2-（2-メトキシエチル）オキシエチル基、2-（N、N-ジメチルアミノ）エチル基、2-メトキシプロピル基、2-シアノエチル基、3-メチルオキシプロピル基、2-クロロエチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、シクロオクチル基、クロロシクロヘキシル基、メトキシシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、ジメトキシベンジル基、メチルベンジル基、プロモベンジル基等が挙げられる）を表す。

【0082】 $-OCOR^2$ 基において R^2 は R^1 と同一の内容の脂肪族基又は炭素数6～12の置換されてもよい芳香族基（芳香族基としては、前記 R のアリール基で例示したと同様のものが挙げられる）を表す。又 $-N(R^3)(R^4)$ 基において、 R^3 、 R^4 は、互いに同じでも異なってもよく、それぞれ水素原子又は炭素数1～10の置換されてもよい脂肪族基（例えば、前記の $-OR^1$ 基の R^1 と同様の内容のものが挙げられる）を表す。より好ましくは、 R^3 と R^4 の炭素数の総和が16以内である。一般式 (II) で示されるシラン化合物の具体例としては、以下のものが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0083】テトラクロロシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ n -プロピルシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリクロロシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、 n -プロピルトリクロロシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン、 n -ヘキシルトリメトキシシラン、 n -デシルトリメトキシシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメトキシジトリエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、トリエトキシヒドロシラン、トリメトキシヒドロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメト

キシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどが挙げらる。

【0084】本発明の感熱層には一般式 (II) のシラン化合物と共に、Ti、Zn、Sn、Zr、Al等のゾルーゲル変換の際に樹脂に結合して製膜可能な金属化合物を併用することができる。用いられる金属化合物として、例えば、 $\text{Ti}(\text{OR}')_4$ 、 TiCl_4 、 $\text{Zn}(\text{OR}')_2$ 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{OR}')_4$ 、 $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_4$ 、 $\text{Sn}(\text{OCO}$ 10 $\text{R}')_4$ 、 SnCl_4 、 $\text{Zr}(\text{OR}')_4$ 、 $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{ZrO}(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{Al}(\text{OR}')_3$ 、 $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 等が挙げられる。ここでR'は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等を表す。

【0085】更に一般式 (II) で示される化合物、更に併用する前記金属化合物の加水分解及び重縮合反応を促進するために、酸性触媒又は塩基性触媒を併用することが好ましい。触媒は、酸又は塩基性化合物をそのままか、又は水もしくはアルコールなどの溶媒に溶解させた状態のもの（以下、それぞれ酸性触媒、塩基性触媒とい 20 う）を用いる。その時の濃度については特に限定しないが、濃度が濃い場合は加水分解、重縮合速度が速くなる傾向がある。ただし、濃度の濃い塩基性触媒を用いると、ゾル溶液中で沈殿物が生成する場合があるため、塩基性触媒の濃度は1N（水溶液での濃度換算）以下が望ましい。

【0086】酸性触媒の具体例としては、塩酸などのハロゲン化水素酸、硝酸、硫酸、亜硫酸、硫化水素、過塩素酸、過酸化水素、炭酸、蟻酸や酢酸などのカルボン酸、ベンゼンスルホン酸などのスルホン酸が挙げられ 30 る。塩基性触媒の具体例としては、アンモニア水などのアンモニア性塩基、エチルアミンやアニリンなどのアミン類などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0087】以上述べたゾルーゲル法を用いた感熱層は、本発明に特に好ましい。上記ゾルーゲル法の更に詳細は、作花清夫著「ゾルーゲル法の科学」（株）アグネ承風社刊（1988年）、平島碩著「最新ゾルーゲル法による機能性薄膜作成技術」総合技術センター刊（1992年）等に記載されている。

【0088】親水性樹脂の感熱層への添加量は、感熱層 40 固形分の5~70重量%が好ましく、5~50重量%がさらに好ましい。

【0089】本発明の感熱層には、光を吸収し発熱する光熱変換剤を含有させることが望ましい。本発明に用いられる光熱変換剤としては700nm以上の光を吸収する物質が特に好ましく、種々の顔料、染料および金属微粒子を用いることができる。

【0090】顔料としては、市販の顔料およびカラーインデックス (C.I.) 便覧、「最新顔料便覧」（日本顔料 50 技術協会編、1977年刊）、「最新顔料応用技術」（CMC

出版、1986年刊）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）に記載されている赤外吸収性の顔料が利用できる。

【0091】顔料の種類としては、黒色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレンおよびペリノン系 10 顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。

【0092】これら顔料は、表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、親水性樹脂や親油性樹脂を表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シリカゾル、アルミナゾル、シランカップリング剤やエポキシ化合物、イソシアナート化合物等）を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」（幸書房）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）及び「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。これらの顔料中、赤外線を吸収するものが、赤外線を発光するレーザでの利用に適する点で好ましい。かかる赤外線を吸収する顔料としてはカーボンブラックが好ましく、水溶性あるいは親水性の樹脂と分散しやすく、かつ親水性を損わないように親水性樹脂やシリカゾルで表面が 20 コートされたカーボンブラックが特に好ましい。顔料の粒径は0.01 μm ~1 μm の範囲にあることが好ましく、0.01 μm ~0.5 μm の範囲にあることが更に好ましい。

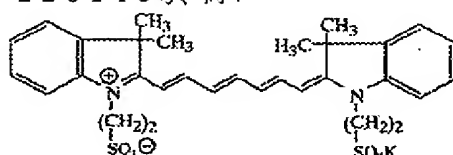
【0093】染料としては、市販の染料および文献（例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊、「化学工業」1986年5月号P. 45~51の「近赤外吸収色素」、「90年代機能性色素の開発と市場動向」第2章2. 3項（1990年刊）CMC）あるいは特許に記載されている公知の染料が利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノ 30 イミン染料、ポリメチン染料、シアニン染料などの赤外線吸収染料が好ましい。

【0094】さらに、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-739

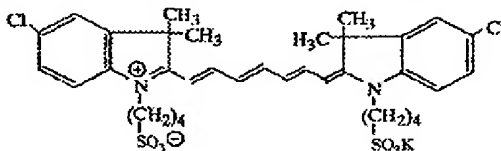
96号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリウム染料、英国特許434,875号記載のシアニン染料や米国特許第4,756,993号記載の染料、米国特許第4,973,572号記載のシアニン染料、特開平10-268512号記載の染料、特開平11-235883号記載のフトロシアニン化合物を挙げることができる。

【0095】また、染料として米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換されたアリールベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同*

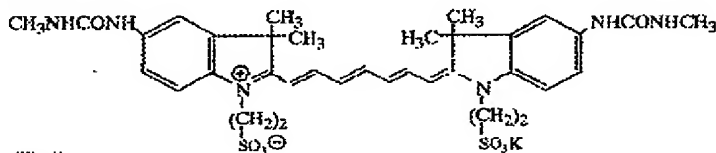
(IR-1)



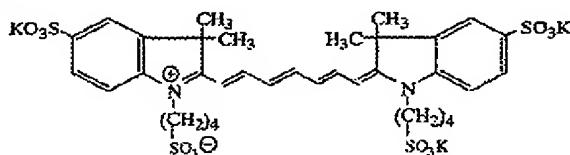
(IR-2)



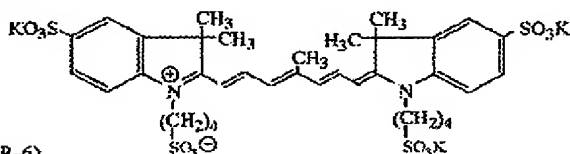
(IR-3)



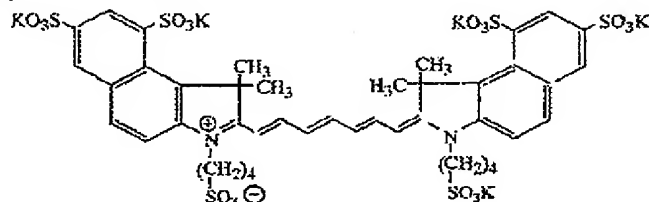
(IR-4)



(IR-5)



(IR-6)



【0097】

*59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン染料、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物、エボリン社製エボライトIII-178、エボライトIII-130、エボライトIII-125等も好ましく用いられる。これらの中で、感熱層の親水性樹脂中などの親水性マトリックス中に添加するのに好ましい染料は水溶性染料で、以下に具体例を示す。

【0096】

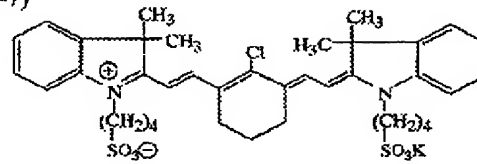
【化2】

【化3】

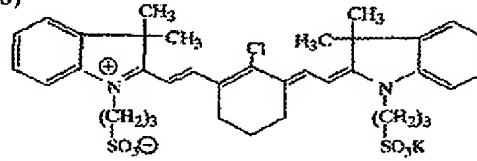
25

26

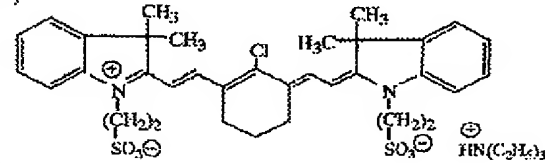
(IR-7)



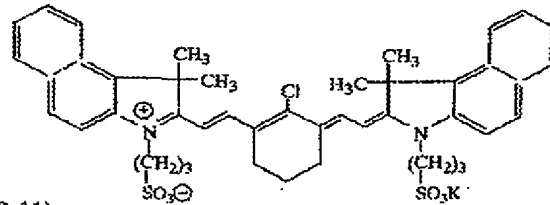
(IR-8)



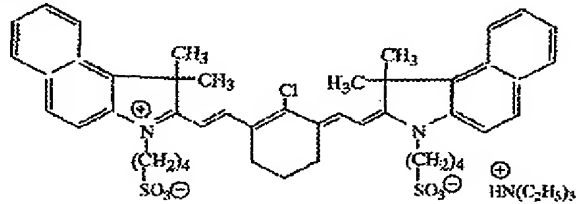
(IR-9)



(IR-10)



(IR-11)

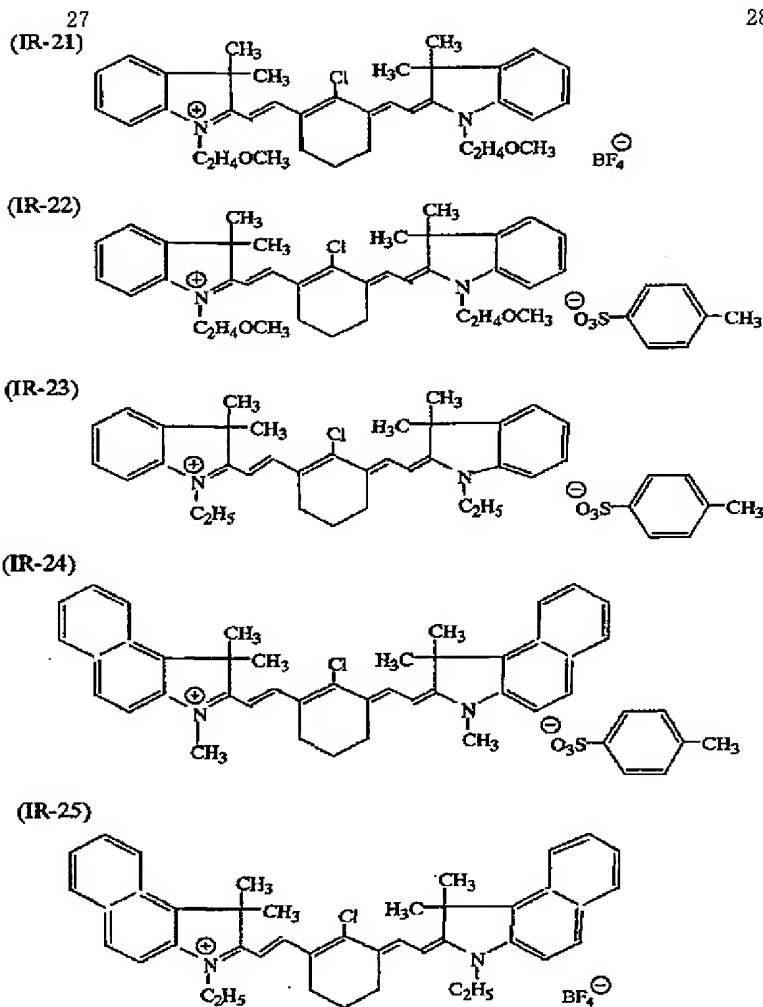


【0098】本発明の感熱層の微粒子もしくはマイクロカプセル内包物など親油性物質中に添加する光熱変換剤としては、親油性の染料がより好ましい。具体例として

以下の染料を挙げることができる。

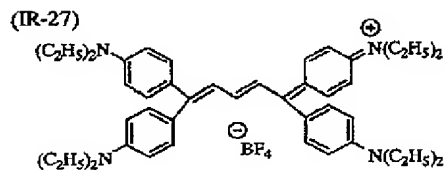
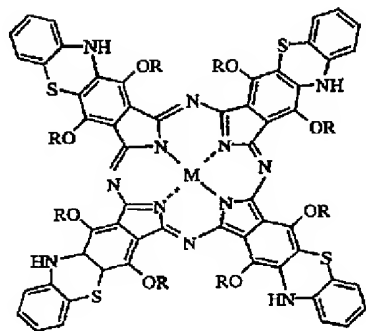
【0099】

【化4】



【0100】

【化5】

(IR-26) M=VO, R=i-C₅H₁₁

【0101】本発明の感熱層などには、光熱変換剤として金属微粒子を用いることもできる。金属微粒子としては、光熱変換性で光照射によって熱融着する金属微粒子であればいずれの金属微粒子でもよいが、好ましい微粒子を構成する金属は、第8族及び第1B族から選ばれる金属単体又は合金の微粒子であり、更に好ましくは、Ag、Au、Cu、Pt、Pdの金属単体又は合金の微粒子である。本発明の金属微粒子は、分散安定剤を含む水溶液に上記の金属塩又は金属錯塩の水溶液を添加し、更に還元剤を添加して金属コロイドとした後、不要な塩を除去することによって得られる。本発明に用いることができる分散安定剤には、クエン酸、シュウ酸などのカルボン酸及びその塩、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ゼラチン、アクリル樹脂などのポリマーを用いることができる。本発明に用いることができる還元剤としては、FeSO₄、SnSO₄等の卑金属塩、水素化ホウ素化合物、ホルマリン、デキストリン、ブドウ糖、ロシェル塩、酒石酸、チオ硫酸ナトリウム、次亜リン酸塩等がある。本発明で用いられる塩類除去の方法としては、限外濾過方やコロイド分散系にメタノール/水、又はエタ

ノール／水を添加して自然沈降又は遠心沈降させて、その上澄み液を除去する方法がある。本発明に用いられる金属微粒子の平均径は、好ましくは1～500nm、より好ましくは1～100nm、特に好ましくは1～50nmである。その分散度は多分散でよいが、変動係数が30%以下の単分散の方が好ましい。

【0102】光熱変換剤の感熱層への添加量は、有機系光熱変換剤は、感熱層全固形分の30重量%まで添加することができる。好ましくは5～25重量%であり、特に好ましくは7～20重量%である。金属微粒子系光熱変換剤の場合は、感熱層全固形分の5重量%以上であり、好ましくは10重量%以上、特に好ましくは20重量%以上で用いられる。この範囲内で良好な感度が得られる。

【0103】本発明の感熱層には、必要に応じて上記以外に種々の化合物を添加してもよい。例えば、耐刷力を一層向上させるために多官能モノマーを感熱層マトリックス中に添加することができる。この多官能モノマーとしては、マイクロカプセル中に入れられるモノマーとして例示したものを用いることができる。特に好ましいモノマーとしては、トリメチロールプロパントリアクリレートを挙げることができる。

【0104】又本発明の感熱層には、画像形成後、画像部と非画像部の区別をつきやすくするため、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等、および特開昭62-293247号に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、酸化チタンなどの顔料も好適に用いることができる。添加量は、感熱層塗布液全固形分に対し、0.01～10重量%の割合である。

【0105】又、本発明においては、感熱層塗布液の調製中あるいは保存中においてエチレン性不飽和化合物の不要な熱重合を阻止するために、少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2,2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアルミニウ

ム塩等が挙げられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成物の重量に対して約0.01～5重量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにペヘン酸やペヘン酸アミドのような高級脂肪酸やその誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感熱層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸やその誘導体の添加量は、感熱層固形分の約0.1～約10重量%が好ましい。

【0106】更に本発明の感熱層には、必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤を加えることができる。例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル等が用いられる。

【0107】又、本発明の感熱層には無機微粒子を添加してもよく、無機微粒子としては、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウムなどが好適な例として挙げられ、これらは光熱変換性でなくても皮膜の強化や表面粗面化による界面接着性の強化などに用いることができる。無機微粒子の感熱層への含有量は、感熱層全固形分の1.0～70重量%が好ましく、より好ましくは5.0～50重量%である。上記無機微粒子は、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化チタン、炭酸マグネシウム、アルギン酸カルシウムなどの親水性ゾル状粒子もしくはそれらの混合物として添加してもよい。親水性ゾル状粒子は、平均粒径が10～50nmのものが好ましく、より好ましくは10～50nmである。粒径がこの範囲内で、ポリマー微粒子や光熱変換剤の金属微粒子とも結着樹脂内に安定に分散し、感熱層の膜強度を十分に保持し、印刷汚れを生じにくい親水性に優れた非画像部を形成できる。このような親水性ゾル状粒子は、コロイダルシリカ分散物などの市販品として容易に入手できる。

【0108】本発明の感熱層は、上記各成分の必要なものを溶剤に溶かして塗布液を調製し、基板上に塗布される。使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチラクトン、トルエン、水等を挙げることができ、単独又は混合して使用されるが、これに限定されるものではない。塗布液の固形分濃度は、好ましくは1～50重量%である。

【0109】また塗布、乾燥後に得られる基板上の感熱

層の乾燥塗布量は、用途によって異なるが、一般的に $0.5 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ が好ましい。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。

【0110】本発明に係る感熱層塗布液には、塗布性を良好化するための界面活性剤、例えば、特開昭 62-170950号に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、感熱層全固形分中 $0.01 \sim 1$ 重量%、さらに好ましくは $0.05 \sim 0.5$ 重量%である。

【0111】〔オーバーコート層〕本発明の平版印刷用原版は、親油性物質による感熱層表面の汚染防止のため、感熱層上に、必要に応じて水溶性オーバーコート層を設けることができる。本発明に使用される水溶性オーバーコート層は印刷時容易に除去できるものであり、水溶性の有機高分子化合物から選ばれた樹脂を含有する。ここで用いる水溶性の有機高分子化合物としては、塗布乾燥によってできた被膜がフィルム形成能を有するもので、具体的には、ポリ酢酸ビニル（但し加水分解率 65% 以上のもの）、ポリアクリル酸、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリアクリル酸共重合体、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリメタクリル酸、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリメタクリル酸共重合体、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリアクリルアミド、その共重合体、ポリヒドロキシエチルアクリレート、ポリビニルピロリドン、その共重合体、ポリビニルメチルエーテル、ビニルメチルエーテル/無水マレイン酸共重合体、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸共重合体、そのアルカリ金属塩もしくはアミン塩、アラビアガム、繊維素誘導体（例えば、カルボキシメチルセルローズ、カルボキシエチルセルローズ、メチルセルローズ等）、その変性体、ホワイテキシトリン、プルラン、酵素分解エーテル化デキストリン等を挙げることができる。また、目的に応じて、これらの樹脂を二種以上混合して用いることもできる。

【0112】また、オーバーコート層には、前記の水溶性光熱変換剤を添加しても良い。さらに、オーバーコート層には塗布の均一性を確保する目的で、水溶液塗布の場合には、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルエーテルなどの非イオン系界面活性剤を添加することができる。オーバーコート層の乾燥塗布量は、 $0.1 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ が好ましい。この範囲内で、機上現像性を損なわず、指紋付着汚れなどの親油性物質による感熱層表面の良好な汚染防止ができる。

【0113】〔支持体〕本発明に係わる印刷原版は、支持体に関していろいろの形態で用いることができる。特に好ましいのは、金属板そのものを支持体にしてその表面を陽極酸化した金属板の単一構成の形態である。その場合の金属板の厚みはおよそ $0.1 \sim 0.6 \text{ mm}$ 程度、好ましくは $0.15 \sim 0.4 \text{ mm}$ 、特に好ましくは $0.2 \sim 0.3 \text{ mm}$ である。

【0114】また、金属に支持体を兼ねさせないで、金属は、薄板（薄層）にしてそれを強度の面で補強できる低コストの金属板、あるいは可撓性の大きい（フレキシブルな）金属板の表面に金属板を設けてその表面を陽極酸化してもよい。強度があつて低コストの、あるいは可撓性の大きい、好ましい金属板は、例えばアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、銅などの金属板である。これらの支持体金属板と金属板とは、張り合わせてもよく、また金属板上に金属を薄層上に真空蒸着してもよいが、前者の方が経済的であり、かつ簡単である。以下、本明細書の記載においては、当業界の慣例にしたがつて、支持体が金属の場合には、支持体を基板と記すこともあるが、金属に関しては支持体と基板は同義である。

【0115】そのほか、化学的に安定であつて可撓性も十分なポリエステル類やセルローズエステルなどのプラスチック支持体の上に金属薄層を設けることもできる。また、防水加工紙、ポリエチレン積層紙、含浸紙などの支持体上に金属層を設けてもよい。

【0116】好ましく使用されるプラスチック及び紙支持体としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン又はポリスチレンがラミネートされた紙、二酢酸セルローズ、三酢酸セルローズ、プロピオン酸セルローズ、酪酸セルローズ、酢酸酪酸セルローズ、硝酸セルローズ、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等のプラスチックフィルム、アルミニウムがラミネート又は蒸着された紙、もしくはプラスチックフィルム等が挙げられる。

【0117】上記の中でも好ましい支持体は、ポリエステルフィルム、アルミニウム、又は印刷版上で腐食しにくい SUS 板であり、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板およびアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネートもしくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタンなどがある。合金中の異元素の含有量は高々 10 重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニ

ウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。

【0118】陽極酸化された基体を支持体に用いる場合は、その金属支持体は公知の方法によって粗面化されていてもよい。粗面化は、機械的な手段、電気化学的な手段又は化学的エッチング手段のいずれでもよく、またそれらを組み合わせて行ってもよい。粗面化によってその上に設けられた陽極酸化された遷移金属皮膜の保水性が向上する場合もある。粗面化された好ましい金属支持体はアルミニウム支持体である。

【0119】基板とは別に金属支持体を設ける場合、用いられる支持体の厚みはおよそ0.06~0.6mm程度、好ましくは0.1~0.4mm、特に好ましくは0.1~0.3mmであり、遷移金属の薄層の厚みは、0.001~0.1mm程度、好ましくは0.005~0.05mm、特に好ましくは0.01~0.05mmである。

【0120】〔製版及び印刷〕本発明の平版印刷用原板は熱により画像形成される。具体的には、熱記録ヘッド等による直接画像記録、赤外線レーザーによる走査露光、キセノン放電灯などの高照度フラッシュ露光や赤外線ランプ露光などが用いられるが、波長700~1200nmの赤外線を放射する半導体レーザー、YAGレーザー等の固体高出力赤外線レーザーによる露光が好適である。画像露光された本発明の平版印刷用原板は、それ以上の処理なしに印刷機に装着し、インキと湿し水を用いて通常の手順で印刷することができる。また、これらの平版印刷用原板は、日本特許2938398号に記載されているように、印刷機シリンダー上に取りつけた後に、印刷機に搭載されたレーザーにより露光し、その後に湿し水又はインキをつけて機上現像することも可能である。また、これらの平版印刷用原板は、水または適当な水溶液を現像液とする現像をした後、印刷に用いることもできる。

【0121】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0122】基板(1)の製造例

板厚0.2mmの市販のチタン板をグリセリン酸ナトリウム0.005mol/Lと酢酸ストロンチウム0.09mol/Lの混合液を使用して、温度40℃、電流密度5A/dm²で4分間直流にて陽極酸化後、水洗、乾燥し基板[A]を作成した。次に浴温25℃、硫酸第1スズ10g/L、硫酸40g/Lの電解液中で0.8A/dm²の電流密度にて60秒間交流電解を行った。

【0123】基板(2)の製造例

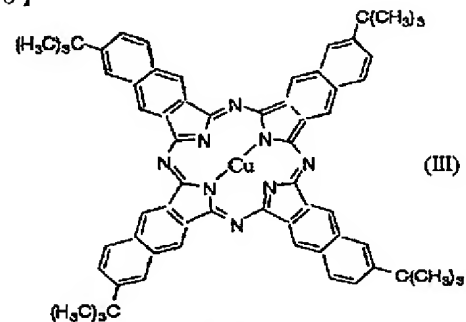
実施例1の基板[A]を浴温25℃、硫酸チタン40g/L、硫酸40g/Lの電解液中で0.8A/dm²の電流密度にて60秒間交流電解を行った。

【0124】基板(3)の製造例

基板[A]を下記構造式(III)のナフトロシアニン色素2重量部をテトラヒドロフランに溶解した溶液に30℃、2分間浸漬した後、自然乾燥した。市販の0.2mmのアルミニウムを硫酸液100g/Lを使用して温度30℃、電流密度30A/dm²で20秒間直流にて陽極酸化後、水洗、乾燥し基板[B]を作成した。MEK40重量部にチッ化チタン3重量部を分散させた溶液中に基板[B]を30℃、2分間浸漬した後、オープンで100℃、1分間乾燥させた。

【0125】

【化6】



【0126】基板(4)の製造例

市販の0.2mmのアルミニウムを硫酸液100g/Lを使用して温度30℃、電流密度30A/dm²で20秒間直流にて陽極酸化後、水洗、乾燥し基板[B]を作成した。MEK40重量部にチッ化チタン3重量部を分散させた溶液の中に基板[B]を30℃、2分間浸漬した後、オープンで100℃、1分間乾燥させた。

【0127】基板(5)の製造例

市販の板厚0.2mmのジルコニウム板を硫酸液100g/Lを使用して温度30℃、電流密度5A/dm²で90秒間直流にて陽極酸化後、水洗、乾燥し基板[C]を作成した。基板[C]を浴温25℃、硫酸第1スズ10g/L、硫酸40g/L、硫酸コバルト5g/Lの電解液中で0.8A/dm²の電流密度にて60秒間交流電解を行った。

【0128】基板(6)の製造例

反応性スパッタリング法で作成した。アルゴン/窒素=50/50の雰囲気中で500Aの厚みでチッ化チタンを0.2mmのステンレス基板上に作成してから酸化チタンの微粒子を交流電解で充填した。

【0129】基板(7)の製造例

0.2mmのステンレス板に酸化アルミを10μmの厚みに大気プラズマ溶射してから、実施例1と同様に交流電解した。

【0130】熱反応性官能基を有する微粒子ポリマー

(1)の合成

アリルメタクリレート7.5g、ブチルメタクリレート7.5g、ポリオキシエチレンノニルフェノール水溶液

(濃度 $9.84 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) 200 ml を加え、250 rpm でかき混ぜながら、系内を窒素ガスで置換する。この液を 25°C にした後、セリウム (IV) アンモニウム塩水溶液 (濃度 $0.984 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) 10 ml 添加する。この際、硝酸アンモニウム水溶液 (濃度 $58.8 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$) を加え、PH を 1.3 ~ 1.4 に調整する。その後 8 時間これを攪拌した。このようにして得られた液の固形分濃度は 9.5 % であり、平均粒径は $0.4 \mu\text{m}$ であった。

【0131】熱反応性官能基をもたない微粒子ポリマー (2) の合成
上記微粒子ポリマー (1) の合成におけるアリルメタクリレートとブチルメタクリレートの代わりに、スチレン 15 g を用いて、上記合成例 (1) と同様に重合した。このようにして得られたポリスチレン微粒子分散液*

感熱層 (1) 塗布液

合成した微粒子ポリマー (1) または (2)	固形分換算で 5 g
ポリヒドロキシエチルアクリレート	
(重量平均分子量 2.5 万)	0.5 g
赤外線吸収染料 (IR-11)	0.3 g
水	100 g

【0134】

感熱層 (2) 塗布液

合成したマイクロカプセル (1)	固形分換算で 5 g
トリメチロールプロパントリアクリレート	3 g
赤外線吸収染料 (IR-11)	0.3 g
水	60 g
1-メトキシ-2-プロパノール	40 g

【0135】

感熱層 (3) 塗布液

酸化チタン粉末	
(和光純薬 (株) 製、ルチル型、平均粒径 $0.2 \mu\text{m}$)	20 g
コロイダルシリカ (粒径 $10 \sim 20 \text{ nm}$)	
20 重量%水分散物	60 g
ポリビニルアルコール	
(クラレ (株) 製 PVA117) 5 重量%水溶液	70 g
銀コロイド 6 重量%水溶液	150 g
ゾルゲル変換系結着樹脂調整液	28 g
微粒子ポリマー (1) (固形分 9.5 重量%)	115 g
水	20 g

【0136】ここで、金属微粒子光熱変換剤の銀コロイド水溶液及びゾルゲル変換系結着樹脂調整液は、下記のように調整したものである。

【0137】銀コロイド水溶液調整方法クエン酸ナトリウム 32 重量%水溶液 560 ml に、攪拌しながら、硫酸第一鉄 30 重量%水溶液 100 ml を添加した。均一に混合した後、激しく攪拌しながら、硝酸銀 10 重量%水溶液 100 ml を 30 秒以内に添加終了するように添加した。約 10 分後に攪拌を停止した。出来上がった銀コロイド中の不要な塩類を除去するために、限外濾過装

* の固形分濃度は 9.0 重量% であり、平均粒径は $0.3 \mu\text{m}$ であった。

【0132】マイクロカプセル (1) の調製

油相成分として、キシレンジイソシアネート 40 g、トリメチロールプロパンジアクリレート 10 g、アリルメタクリレートとブチルメタクリレートの共重合体 (モル比 7/3) 10 g、パイオニン A41C (竹本油脂製) 0.1 g を酢酸エチル 60 g に溶解した。水相成分として、PVA205 (クラレ製) の 4% 水溶液を 120 g 作製した。油相成分および水相成分をホモジナイザーを用いて 10000 rpm で乳化した。その後、水を 40 g 添加し、室温で 30 分、さらに 40°C で 3 時間攪拌した。このようにして得られたマイクロカプセル液の固形分濃度は 20 % であり、平均粒径は $0.5 \mu\text{m}$ であった。

【0133】

置で水洗 (超濾過) を施した。限外濾過装置は米国 Amicon 社製 CH2PRS 型を用い、フィルターは SIY30 (カットオフ分子量 30,000) を用いた。水洗は、電導度が約 $50 \mu\text{S/cm}$ になるまで行った。水洗後、銀濃度が 6 重量% になるように調整した。銀コロイドの平均粒子サイズは 8 nm であった。

【0138】ゾルゲル変換系結着樹脂調整液

テトラエトキシシラン 15.0 g、エタノール 30.0 g、0.1 mol/L 硝酸 4.5 g を混合し、室温で 2 時間熟成した。

【0139】実施例1～7および比較例1～7

基板上に、感熱層(1)の塗布液を用い、バー塗布およびオープン乾燥(100℃60秒間)により乾燥塗布量が 0.5 g/m^2 の感熱層を設けて、平版印刷用原板を作製した。ここで基板は、実施例1～7に対応して、それぞれ基板(1)～(7)を用いた。又、実施例1～7に用いた基板を、それぞれ製造例の操作のうち光熱変換剤の埋め込みをしなかった基板に代えた平版印刷用原板を、比較例1～7とした。

【0140】このようにして得られた平版印刷版を、水冷式40W赤外線半導体レーザを搭載したクレオ社製トレンドセッター3244VFSにて、出力9W、外面ドラム回転数210rpm、版面エネルギー 100 mJ/cm^2 、解像度2400dpiの条件で露光した後、処理することなく、ハイデルベルグ社製印刷機SOR-Mのシリンダーに取付け、湿し水を供給した後、インキを供給し、さらに紙を供給して印刷を行った。実施例1～7の印刷版については、問題なく機上現像ができ、印刷可能であった。一方、比較例1～7の印刷版は、低感度のため、上記同一露光エネルギーでは着肉性、耐刷力とも劣り、満足な印刷ができなかった。

【0141】実施例8～11

下記の表1に示した基板と感熱層との組み合わせで、実施例1～7と同様にして平版印刷用原板を作製した。得られた平版印刷版を実施例1～7と同様に露光し、印刷したところ、問題なく機上現像され、良好な印刷物が得られた。

【0142】

【表1】

表1

	基板	感熱層	感熱層の成分
実施例8	(1)	(1)	微粒子ポリマー(2)
実施例9	(4)	(1)	微粒子ポリマー(2)
実施例10	(1)	(2)	マイクロカプセル(1)
実施例11	(4)	(2)	マイクロカプセル(1)

*【0143】実施例12

感熱層(3)の塗布液を、ペイントシェーカーで10分間分散して調製し、基板(1)上に乾燥塗布量 3.0 g/m^2 になるようにバー塗布し、オープン乾燥(100℃、10分間)して平版印刷用原板を作製した。得られた印刷用原板表面の水滴接触角を測定したところ、拡張濡れを示し、非常に親水性の高い表面であった。

【0144】得られた印刷用原板をレーザービーム走査露光装置としてPEARLsetter74(Presstek社製)を用いて版面エネルギー 150 mJ/cm^2 、解像度1270dpiの条件で露光した。その結果、露光部表面に熱融着した画像領域が形成された。この画像領域表面の水滴接触角は108度で、疎水性の高い表面に変化したことを示した。この露光済みの印刷版を処理することなく、印刷機(RYOBI-3200MCD)に装着した。湿し水にEU-3(富士写真フイルム(株)製)の1容量%水溶液を用い、湿し水で30回転ロールアップ(ならし運転)を行い、次いでGEOS(N)墨インキ(大日本インキ化学工業(株)製)を供給して印刷を開始し、10,000枚まで印刷汚れがなく、高品質の印刷物が得られた。

【0145】実施例13～18

実施例12の基板(1)の代わりに、実施例13では基板(2)、実施例14では基板(3)、実施例15では基板(4)、実施例16では基板(5)、実施例16では基板(5)、実施例17では基板(6)、実施例18では基板(7)を用いた以外は実施例12と同様にして、平版印刷用原板を作製した。得られた印刷用原板を実施例12と同様に露光、印刷したところ、いずれの印刷用原板からでも、10,000枚まで印刷汚れがなく、高品質の印刷物が得られた。

【0146】

【発明の効果】本発明によれば、デジタル信号に基づいた走査露光による製版が可能であり、露光後、処理を行うことなく直接印刷機に装着して印刷することができ、耐刷性および汚れ難さに優れ、しかも、感度の改良された感熱性平版印刷用原板を提供できる。

*

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

FI

テーマコード(参考)

G03F 7/032

502

G03F 7/032

502

7/033

7/033

7/038

7/038

7/09

501

7/09

501

(72)発明者 堀田 久

静岡県榛原郡吉田町尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

F ターム (参考) 2H025 AA12 AB03 AC08 AD01 AD03
BC51 BD21 BD23 BD24 BD27
CB14 CB16 CB28 CB30 CC20
DA10 DA20 FA10
2H084 AA14 AE05 BB04 CC05
2H114 AA22 AA24 BA01 DA04 DA08
DA15 DA25 DA52 DA73 EA01
EA03 EA04 FA16 GA09 GA32
GA34 GA38